



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 487 886 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91117630.3**

51 Int. Cl.⁵: **B01D 53/36**

22 Anmeldetag: **16.10.91**

30 Priorität: **29.11.90 DE 4038054**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.92 Patentblatt 92/23

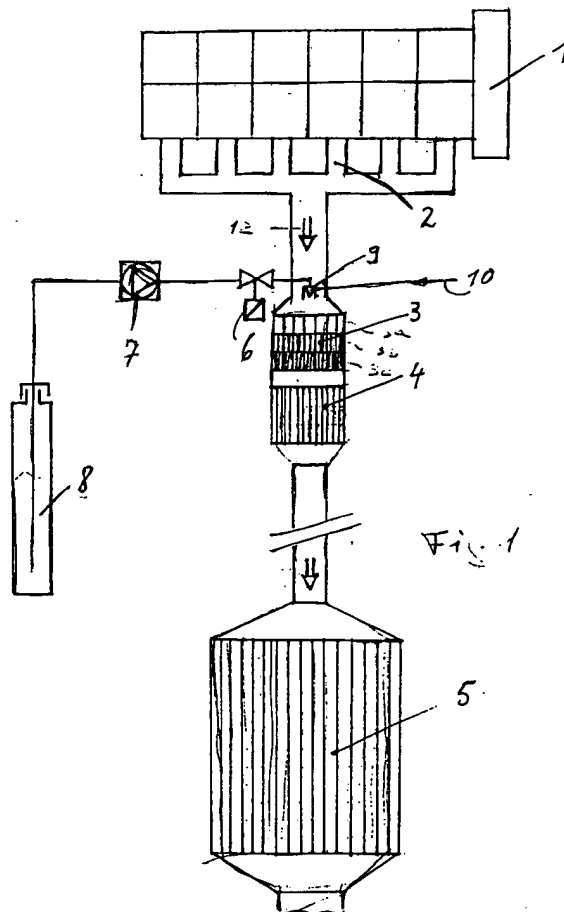
84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE DK ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **MAN TECHNOLOGIE
AKTIENGESELLSCHAFT
Dachauer Strasse 667 Postfach 50 04 26
W-8000 München 50(DE)**

72 Erfinder: **Eberhard, Jacob, Dr. Dipl.-Chem.
Riedwinkel 2
W-8132 Tutzing(DE)**

54 **Verfahren und Vorrichtung zur selektiven katalytischen NOX-Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen.**

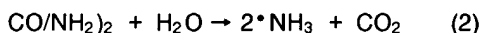
57 Zum Betreiben eines SCR-Katalysators (5) zur Stickoxidverminderung wird vorgeschlagen, Harnstofflösung aus einem Behälter (8) auf einen geheizten Verdampfer/Katalysator (3) fein zu versprühen und gegebenenfalls mittels eines nachgeschalteten Hydrolysekatalysators (4) nachzubehandeln. Dadurch wird erreicht, daß der Reduktionskatalysator nur mit aus dem Harnstoff abgespaltenen Ammoniak und dem zu reinigenden Abgas (12) beaufschlagt wird und damit die Bildung von anderen Schadstoffen und eine Verunreinigung des Katalysators vermieden wird.



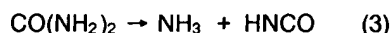
Die Erfindung betrifft ein Verfahren, dem Oberbegriff des Patentanspruchs (1) und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die Verwendung von Harnstoff als selektives Reduktionsmittel für die katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Abgasen ist bekannt aus der DE-OS 38 30 045 sowie aus Held et al., SAE-Paper 900496 (1990) 13/20, 17/19. Dieses Verfahren vermeidet die Verwendung des giftigen und intensiv riechenden Ammoniaks. Durch die Anwendung von Harnstoff kann z.B. die Mitführung von Ammoniak bei Kraftfahrzeugen und die Lagerung von Ammoniak, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erfordern, vermieden werden.

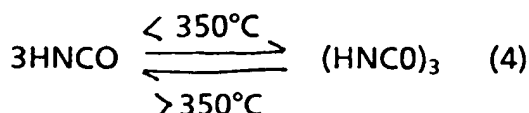
Bei dem bekannten Verfahren wird die Harnstofflösung unter Umständen vorgewärmt, direkt in die Abgasleitung vor dem Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) eingesprüht. Hierbei sind jedoch noch diverse technische Fragen ungelöst (siehe Held et al., loc. cit., 19). Vor allem bilden sich unerwünschte Reaktionsprodukte. Im einzelnen ist aus Held et al., (loc. cit., 17/19) bekannt, daß sich Harnstoff bei Temperaturen oberhalb von 160°C beim Einspritzen in den Abgasstrom zersetzt. Für die Zersetzung werden folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



Der Bildung von Aminoradikalen nach (1) schließen sich Sekundärreaktionen unbekannter Art an. Als weitere Produkte der Harnstoffzersetzung sind Cyanursäure, Isocyanursäure u.ä. aufgeführt. Durch die Bildung dieser Sekundärprodukte erklärt sich der in Abbildung 11 der vorstehenden Literaturstelle angegebene Harnstoffbedarf von 0,6 Mol Harnstoff je Mol zersetzten NO. Aus Schmidt, Öster. Chem. Ztg. 68 (1967) 175 ist bekannt, daß sich Harnstoff beim extrem raschen Erhitzen auf 350°C gemäß der Gleichung



zersetzt. Bei Temperaturen unterhalb 350°C und beim langsamen Erhitzen entsteht hauptsächlich feste, unschmelzbare Cyanursäure durch Trimerisierung der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



Die Cyanursäure verbleibt bei Temperaturen über 350°C in Umkehrung der Gleichung (4) zu depolymerisieren. Ein direktes Einspritzen einer Harnstofflösung nach Held et al., (siehe oben) ergab nach eigenen Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Reaktionsprodukte vor SCR-Katalysator von der Abgastemperatur. Bei 160°C war die Zersetzung nach (2) gering. Hauptprodukt war ein Feststoffgemisch vor allem aus unzersetzten Harnstoff und aus Cyanursäure. Bei 350°C wurde in der Gasphase NH_3 und HNCO im Verhältnis 3,2:1 gefunden. Die Feststoffbildung ging deutlich zurück, führte aber zu Ablagerungen auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mit dem NO_x aus Abgasen einwandfrei und ohne Bildung von anderen Schadstoffen reduziert werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Mit der Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, das eine quantitative Zersetzung des Harnstoffs durch Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 gemäß der Reaktionsgleichung (2) über den für das SCR-Verfahren wichtigen Temperaturbereich von 180°C - 550°C ermöglicht. Zersetzungsreaktionen nach (1), (3) und (4) und deren Folgereaktionen, die zur Bildung von gasförmigen Schadstoffen (CO , HNCO) und von den der Katalysatorbetrieb störenden Feststoffen (Cyanursäure, unzersetzter Harnstoff u.a.) werden vollständig vermieden. Der Harnstoffbedarf zur Zersetzung des NO_x wird dabei außerdem auf 0,5 Mol Harnstoff je Mol zersetztem NO_x abgesenkt. Das Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß sämtliche für das Verfahren erforderliche Hilfseinrichtungen fahrzeugtauglich sind.

Gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung wird die quantitative Hydrolyse von Harnstoff gemäß Reaktionsgleichung (2) bei Temperaturen ab 160°C erreicht, durch Versprühen einer wässrigen Harnstofflösung mit entsprechenden Einrichtungen, die Tröpfchendurchmesser unter 10 μm erlauben und durch Verdampfung oberhalb von 160°C mit einer entsprechend hohen spezifischen Heizleistung.

Die Verdampferoberflächen werden vorzugsweise mit einem Katalysator großer spezifischer Oberfläche beschichtet (1 - 100 μm dick), dessen Aktivkomponenten die Geschwindigkeit der Reaktion (2) um Größenordnungen gegenüber denen der unerwünschten Konkurrenzreaktionen (1,3,4 u.a.) anheben.

Die gasförmigen Produkte, die den Verdampfer verlassen, werden gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung zur Nachbehandlung, insbesondere zur Hydrolyse der nach (3) gebildeten Isocyanursäure gemäß



durch eine Katalysatorwabe (100 - 500 Zellen/inch²) mit einer Raumgeschwindigkeit von 5.000 - 150.000h⁻¹ geleitet, die mit einem Hydrolysekatalysator beschichtet ist.

Als Aktivkomponenten des Katalysators, die die Hydrolyse (2) des Harnstoffs katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs (vergleiche z.B. Reaktion (4) inhibieren, haben sich großoberflächige Oxide, deren Mischungen und/oder Verbindungen als geeignet erwiesen. Die BET-Oberflächen dieser Oxide sollen mindestens 10m²/g betragen. Besonders vorteilhaft sind BET-Oberflächen zwischen 60-250m²/g.

Als Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse direkt im Abgasstrom, der meist zwischen 5 und 90ppm SO₂ enthält, haben sich Feststoffsäuren aus Oxiden des Systems SiO₂-Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂ mit geringen Sulfatgehalten als geeignet erwiesen. TiO₂ ist in der Anatasmodifikation besonders aktiv und wird mit 3 - 15 Gew.% WO₃ thermisch stabilisiert. Geeignete Aktivkomponenten für die Ausführung der Harnstoffhydrolyse in einem abgasfreien Nebenstrom sind zusätzlich amphotere Mischoxide im System SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ und Feststoffbasen im System Al₂O₃-Alkalimetalloxid-Erdalkalimetalloxid. Als Katalysatorträgermaterial wird im Abgas vorzugsweise eine hitze- und korrosionsbeständige FeCrAl-Legierung eingesetzt. In abgasfreien Systemen haben sich auch Leichtmetalle (Al, Al-Legierungen, Ti) bewährt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnungen erläutert, die zwei Ausführungsbeispiele für Einrichtungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens an einer Fahrzeug-Brennkraftmaschine wiedergeben. In beiden Ausführungsbeispielen handelt es sich jeweils um eine Diesel-Brennkraftmaschine 1 mit einem Abgassammler 2 und einem SCR-Katalysator 5 zur NO_x-Verminderung.

Im Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 1 befindet sich in der Abgasleitung vor dem SCR-Katalysator 5 ein Verdampfer 3, der einer Zerstäuberdüse 9 vorgelagert ist, die mit Preßluft 10 aus dem Bordnetz des Fahrzeugs betrieben wird. Die Düse 9 wird über ein Regelventil 6 mittels einer Pumpe 7 aus einem Behälter 8 mit Harnstofflösung versorgt. Der Verdampfer 3 enthält einen dreigeteilten Metallwabenkörper 3a-c mit 100, 200 und 300-Zellen/inch² von 151 Volumen, dessen Oberflächen mit einem Hydrolysekatalysator auf Al₂O₃/ZrO₂-Basis beschichtet sind. Die Beheizung des Verdampfers 3 erfolgt durch den Abgasstrom 12. Im Abgasströmungsrichtung nach dem Verdampfer 3 befindet sich ein Hydrolysekatalysator 4 zur Nachbehandlung der aus dem Verdampfer strömenden gasförmigen Produkte. Der Hydrolysekatalysator 4

besitzt als Träger eine Metallwabe mit 200-600 Zellen/inch² aus einer FeCrAl-Legierung. Die Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators sind mit WO₃-stabilisierten TiO₂ in der Anatasmodifikation beschichtet. Die maximale Raumgeschwindigkeit beträgt 80.000h⁻¹. Zum Beispiel werden in einem Abgasvolumenstrom von 1200Nm³/h (Vollastpunkt bei Nenndrehzahl der Diesel-Brennkraftmaschine) mit 1.000vpm NO_x durch Einspritzen von 2.28l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser 800vpm NH₃ bei Arbeitstemperaturen zwischen 280 und 500 °C erzeugt.

Nach dem SCR-Katalysator 5 bekannter Bauart (V₂O₅/WO₃/TiO₂-Typ, RG:15.000h⁻¹) wurden 200vpm Rest-NO_x gemessen. In einem weiteren Beispiel wurden bei einem Abgasvolumenstrom von 360 Nm³/h mit 400vpm NO_x durch Einspritzen von 0,17l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser, 200 vpm NH₃ im Arbeitstemperaturbereich zwischen 220 und 280 °C erzeugt. Nach dem SCR-Katalysator 5 (RG:4500h⁻¹) wurden 200 vpm Rest-NO_x gemessen.

Nach Fig. 2 wird die Harnstofflösung aus dem Behälter 8 mittels der Pumpe 7 und einer Sprühvorrichtung 13 auf die Verdampferrohre aus AlMg5 eines Röhrenverdampfers 31 verteilt. Der Röhrenverdampfer wird elektrisch und/oder mit Heißluft oder -dampf auf 140 °-300 °C geheizt. Die Verdampferrohre wurden durch Böhmitieren mit 10µm Al-Mg-Mischoxid beschichtet. Der dem Verdampfer 31 nachgeschaltete Hydrolysekatalysator 4 besteht aus einer Wabe mit 500-Zellen/inch² aus Al-Blech von 60µm Stärke mit einer 20µm-dicken Eloxalschicht aus γ-Al₂O₃, die mit Zn-Natronlauge 1 Minute getränkt wurde und anschließend bei 400 ° 1h im Luftstrom getrocknet wird. Das durch die Harnstoffhydrolyse bei 140-300 °C gebildete Gasgemisch aus NH₃ und H₂O wird über das Regelventil 6 in den Abgasstrom unmittelbar nach einem Turbolader 9 eingeblasen. Ein Druckwächter 11 begrenzt den Gesamtdruck im Verdampfer/Katalysator 31,4 durch Einwirkung auf das Regelventil 6' auf 2 bar. Nach der NH₃-Einspeisung ist ein statischer Gas-mischer 14 angeordnet. Die Leistungsfähigkeit des Systems wird an folgendem Betriebsbeispiel demonstriert:

In einem Abgasvolumenstrom von 1200 Nm³/h mit 1000 vpm NO_x-Gehalt werden im Arbeitstemperaturbereich 280-450 °C/800 vpm NH₃ eingespeist. Nach dem SCR-Katalysator 5 (V₂O₅/WO₃/TiO₂-Typ) wurden 200 vpm Rest-NO_x gemessen. Die Erzeugung des NH₃ erfolgt im Verdampfer/Katalysator 3,4 durch Einspritzen von 2,28 l/h einer 50%igen Harnstofflösung in Wasser bei einer Heizleistung von 2,3 KWh.

In beiden Beispielen betrug der Harnstoffbedarf 0,5 Mol Harnstoff pro Mol zersetztem NO_x.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x -Reduktion in sauerstoffhaltigen Abgasen unter Anwendung von Harnstoff und einem Reduktionskatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) quantitativ zu Ammoniak und CO_2 hydrolysiert wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wässrige Harnstofflösung verwendet wird, die mit einer Düse (9, 13) derart auf einen Verdampfer (3, 31) versprüht wird, daß der Tropfendurchmesser der Lösung unter $10\mu\text{m}$ beträgt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstofflösung mit einer Heizleistung verdampft wird, die eine Verdampfungszeit von unter 1 sec. ermöglicht. 15
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Oberfläche des Verdampfers (3, 31) mit einem Katalysator beschichtet wird, dessen Aktivkomponenten die Hydrolyse des Harnstoffs zu NH_3 und CO_2 katalysieren und die Bildung fester, nichtflüchtiger Zersetzungsprodukte des Harnstoffs inhibieren. 20
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Verdampfer (3, 31) entströmende Hydrolysegemisch zur Vervollständigung der Hydrolyse zu NH_3 und CO_2 mit einem Hydrolysekatalysator (4) kontaktiert wird. 25
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivkomponenten des Hydrolysekatalysators (4) und des Inhibitors der Bildung von Feststoffen großoberflächige Oxide, Hydroxide oder deren Mischungen und/oder Verbindungen verwendet. 30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit Feststoffsäureeigenschaften verwendet, die Titandioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder deren Mischphasen und Verbindungen untereinander als Matrixoxid enthalten, wobei die Säureeigenschaften durch Zusatz von Oxiden fünf- und sechswertiger Elemente, wie SO_3 und WO_3 , als Stabilisatoren und zur Verstärkung der Aktivität herangezogen werden. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxide mit amphoteren oder basischem Charakter verwendet, die Oxide im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ als Matrixoxid enthalten, wobei die basischen Eigenschaften durch Hinzufügung von Alkali- oder Erdalkalioxiden erzeugt werden. 40
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse direkt im Abgaskatalysator erfolgt. 45
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-unterstützte Verdampfung und Hydrolyse in einem Nebenstrom außerhalb des Abgasstroms erfolgt. 50
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse des Harnstoffs bei $160\text{-}600^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei $220\text{-}400^\circ\text{C}$, ausgeführt wird. 55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus einer hitze- und abgasbeständigen Metallegierung verwendet.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorträger eine Wabenstruktur aus Aluminium, Titan oder ihren Legierungen verwendet.
14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einem in einer Abgasleitung enthaltenen Reduktions-Katalysator (5) sowie einem Harnstoffbehälter (8), der mittels einer Zuführeinrichtung mit dem Abgassystem verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführeinrichtung mit einer Sprühdüse (9, 13) verbunden ist, mit der die flüssige Harnstofflösung auf einen Verdampfer (3, 31) fein versprühbar ist.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) mehrstufig mit in Stömungsrichtung feiner werdenden Waben- oder Maschenkörpern (3a-c) ausgebildet ist.
16. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer ein Röhrenverdampfer (31) ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdampfer (3) ein Hydrolysekatalysator (4) nachgeschaltet ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdampfer (3) und/oder der Hydrolysekatalysator (4) im Abgasrohr angeordnet ist.

5

10

15

20

25

30

35

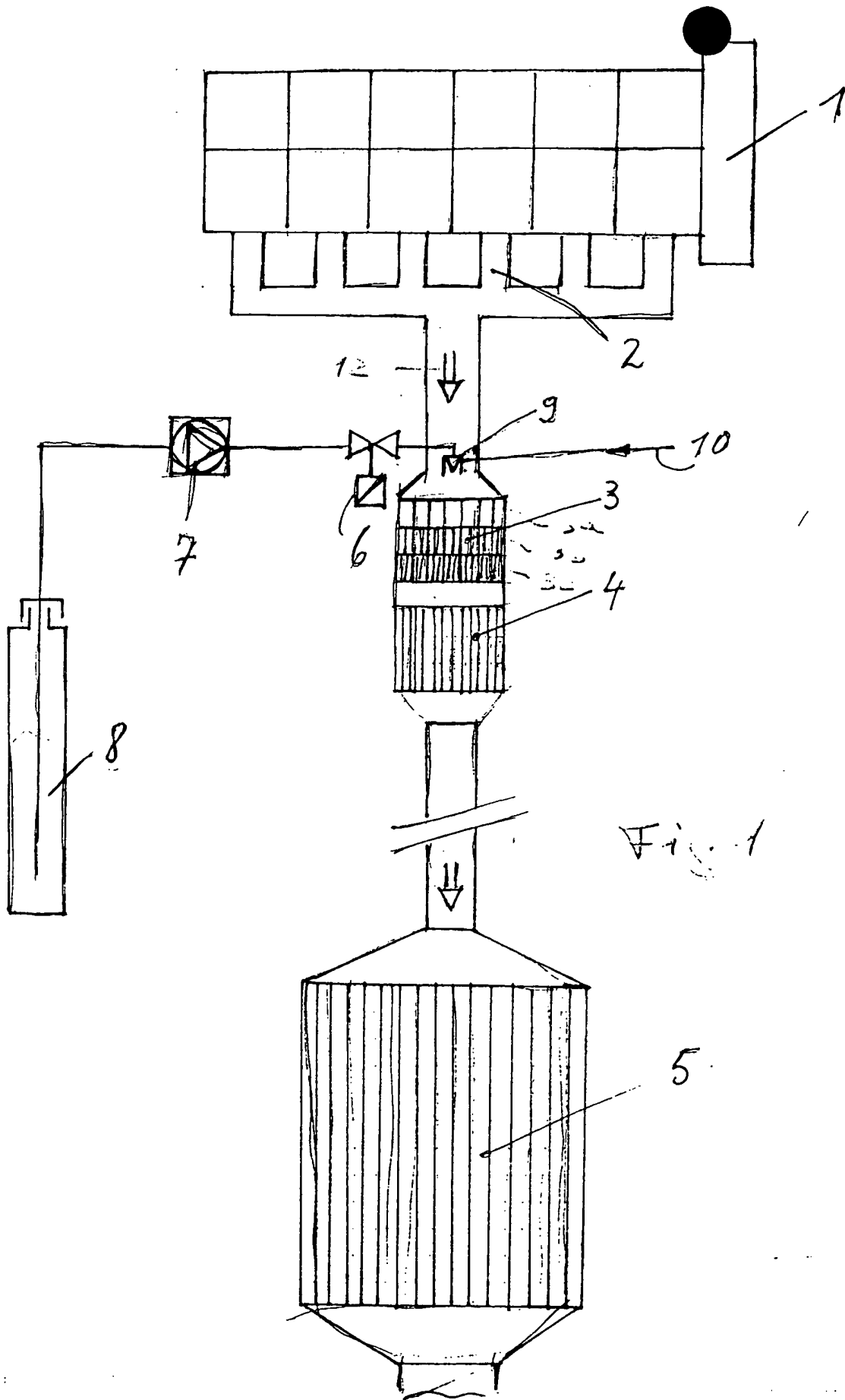
40

45

50

55

F



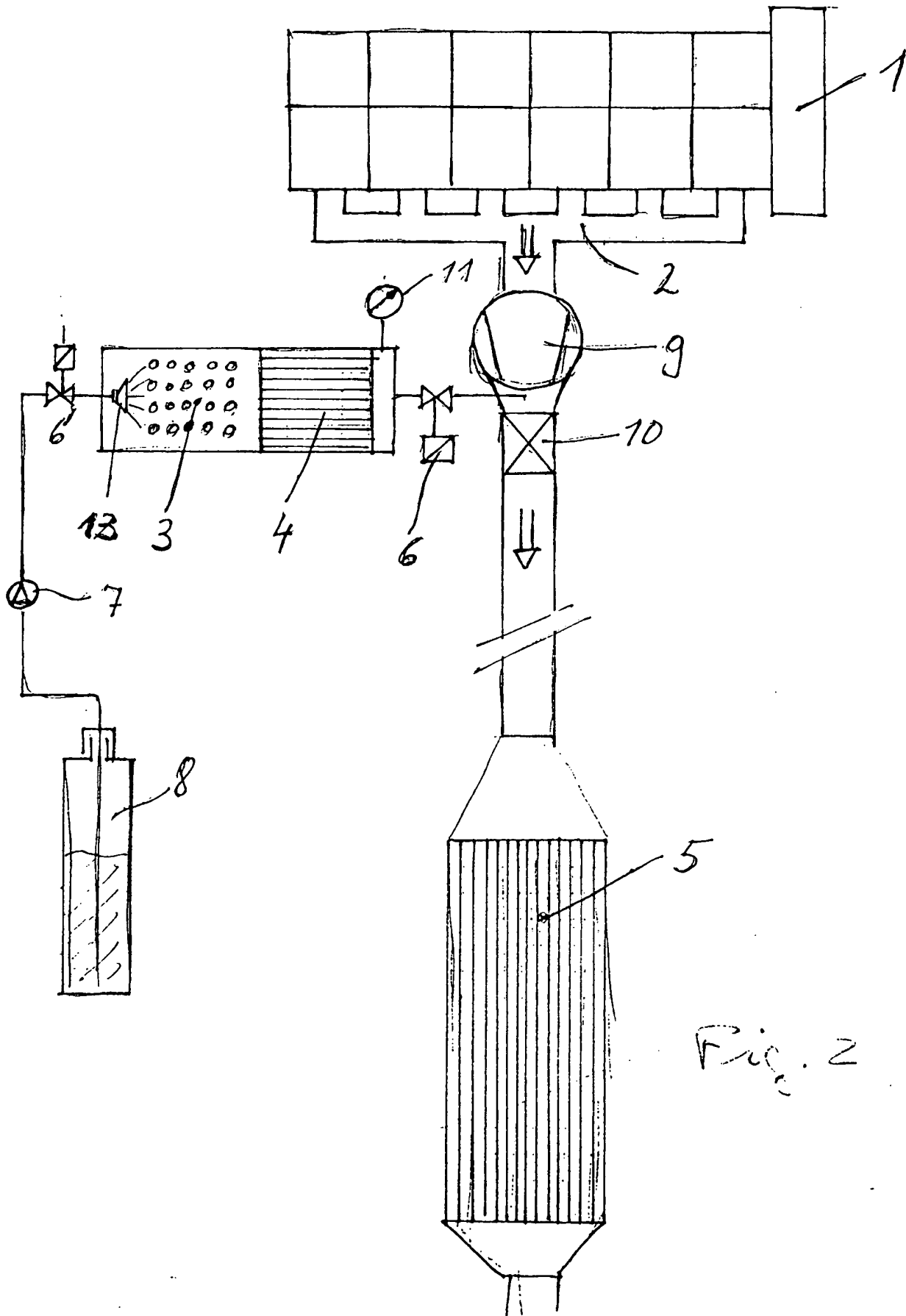


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 7630

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DATABASE WPIL, NO. 88-273826 DERWENT PUBLICATIONS LTD, LONDON, GB & JP-A-63198713 (HINO MOTORS KK) 17-08-1988 *ABSTRACT*	1, 6, 9	B01D53/36
D, A	DE-A-3 830 045 (BAYER AG) * das ganze Dokument *	1, 2, 10, 16, 18	
A	DATABASE WPIL, NO. 90-372049 DERWENT PUBLICATIONS LTD, LONDON, GB & JP-A-02268811 (HITACHI ZOSEN CORP.) 02-11-1990 *ABSTRACT*	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B01D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10 MAERZ 1992	Prüfer CUBAS ALCARAZ J. L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			